

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055598 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/11, C08G 77/14, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015344

(22) 国際出願日: 2003年12月1日 (01.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-350563 2002年12月2日 (02.12.2002) JP
特願2003-46611 2003年2月24日 (24.02.2003) JP
特願2003-190618 2003年7月2日 (02.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 山田 知孝 (YAMADA, Tomotaka) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 川名 大助 (KAWANA, Daisuke) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 田村 弘毅 (TAMURA, Kouki) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子

150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤和史 (SATO, Kazufumi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 阿形 明, 外 (AGATA, Akira et al.); 〒105-0004 東京都港区新橋二丁目12番5号池伝ビル3階阿形特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, ME, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE SILICONE BASE POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 化学増幅型シリコン系ポジ型ホトレジスト組成物

(57) Abstract: A chemical amplification type silicone base positive resist composition that can be produced from easily procurable compounds as raw materials through simple means and can provide a bilayer resist material from which fine pattern of high resolution, high aspect ratio, desirable sectional morphology and low line edge roughness can be formed. In particular, a chemical amplification type positive resist composition comprising alkali soluble resin (A) and photoacid generator (B) wherein a ladder type silicone copolymer comprising (hydroxyphenylalkyl)silsesquioxane units (a_1), (alkoxyphenylalkyl)silsesquioxane units (a_2) and alkyl- or phenylsilsesquioxane units (a_3) is used as the alkali soluble resin (A). The copolymer wherein in the component (A), the units (a_3) are phenylsilsesquioxane units is a novel compound.

(57) 要約: 容易に入手可能な化合物を原料として簡単な手段で製造可能であって、これを用いた二層レジスト材料により、高解像度で高アスペクト比、良好な断面形状、小さいラインエッジラフネスの微細パターンを形成する化学増幅型ポジ型シリコン系ポジ型レジスト組成物を提供する。(A) アルカリ可溶性樹脂及び (B) 光酸発生剤を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、(A) アルカリ可溶性樹脂として、(a_1) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(a_2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及び (a_3) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位を含んでなるラダー型シリコン共重合体を用いる。上記 (A) 成分において (a_3) 単位がフェニルシルセスキオキサン単位である共重合体は新規化合物である。

明 細 書

化学増幅型シリコン系ポジ型ホトレジスト組成物

5 技術分野

本発明は、特に二層レジスト材料の上層として用いた場合、高解像度で良好な断面形状を有し、ラインエッジラフネスの小さいパターンを与える新規な化学増幅型シリコン系ポジ型ホトレジスト組成物、それを用いた二層レジスト材料及びそれらに用いられるラダー型シリコン共重合体に関するものである。

背景技術

近年、半導体素子の微細化が急速に進むに従って、その製造に用いられるホトリソグラフィ工程についても0.20nm以下の微細加工が求められるようになってきており、KrF、ArF又はF₂エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応する化学増幅型レジスト材料の開発が行われている。

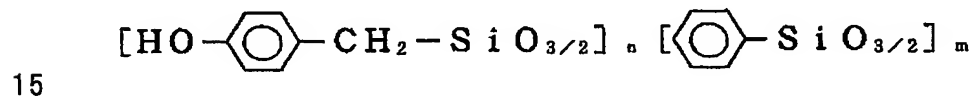
しかしながら、これまでの化学増幅型レジスト材料を用いてリソグラフィにより微細加工する場合には、機械的強度の点で、高アスペクト比のパターン形成を行うことは非常にむずかしい。このため、最近に至り、寸法精度が高く、高アスペクト比が得やすい多層レジスト法が検討されるようになり、特に高い集積度を得るために複数回のリソグラフィ工程を行って、多層の回路を形成した場合、その表面は凹凸を呈するので、この多層レジスト法によるパターン形成が必須となっている。

この多層レジスト法に用いるレジスト材料には、上層をポジ型レジスト層とし、下層を有機樹脂層とした二層構造のものと、これらの上層と下層の間に中間層として金属薄膜層を設けた三層構造のも

のことが知られているが、いずれも有機層により所要の厚みを確保してポジ型レジスト層の薄膜化を可能にしたものである。

これらのレジスト材料は、上層のポジ型レジスト層によって形成したパターンをマスクとしてプラズマエッチングして基板にパターンを刻設するのに用いられているが、上層のポジ型レジスト層が耐エッチング性を欠くとプラズマエッチングの際に膜減りし、マスクパターンとしての役割を十分に果たすことができなくなるため、中間に金属薄膜層を設け三層構造にしているのである。したがって、上層のポジ型レジスト層の厚みを小さくしても十分な耐エッチング性を備えたものであれば、あえて作業工程が複雑な三層構造とする必要はなく、二層構造のものを用いることができる。

このため、酸素プラズマに対する耐性が高く、かつパターンの断面形状に優れたポジ型レジスト組成物についての検討がなされている。これまでにアルカリ可溶性樹脂として、一般式



[式中の n 及び m は $0.5 \leq n (n+m) \leq 0.7$ の関係を満たす 0 又は正の数である]

で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体を用いたポジ型レジスト組成物（特許文献 1 参照）、アルカリ可溶性樹脂として、多環式炭化水素基をもつ含ケイ素化合物残基とともに、脂環式系列の化合物残基とジアクリレート化合物残基を導入した重合体を用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物（特許文献 2 参照）が提案されている。

しかしながら、これらの化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、原料化合物の入手が困難である上に、パターン断面形状、焦点深度、ラインエッジラフネスの面でも必ずしも満足できるものではなく、より優れた物性をもつシリコン系ポジ型レジスト組成物が要望さ

れていた。

特許文献 1

日本国特許第 2 5 6 7 9 8 4 号公報（特許請求の範囲等）

特許文献 2

- 5 日本国特開 2 0 0 1 - 2 3 3 9 2 0 号公報（特許請求の範囲等）

発明の開示

- 本発明は、容易に入手可能な化合物を原料として簡単な手段で製造可能であって、これを用いた二層レジスト材料により、高解像度で高アスペクト比、良好な断面形状、小さいラインエッジラフネスの微細パターンを形成しうる化学増幅型ポジ型シリコーン系ポジ型レジスト組成物、これを用いた二層レジスト材料及びそれらに用いられるラダー型シリコーン共重合体を提供することを目的としてなされたものである。
- 10
- 15

- 本発明者らは、レジストパターン断面形状がよく、焦点深度が広く、ラインエッジラフネスを低減しうる二層レジスト材料用化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、（ヒドロキシフェニルアルキル）シルセスキオキサン単位、（アルコキシフェニルアルキル）シルセスキオキサン単位及びアルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位の 3 種のシルセスキオキサン単位を含んでなるアルカリ可溶性ラダー型シリコーン共重合体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。
- 20

- すなわち、本発明は、（A）アルカリ可溶性樹脂及び（B）光酸発生剤を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、（A）アルカリ可溶性樹脂として、（ a_1 ）（ヒドロキシフェニルアルキル）シルセスキオキサン単位、（ a_2 ）（アルコキシフェニルアルキル）
- 25

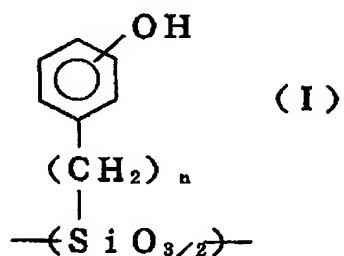
シルセスキオキサン単位及び (a_3) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位を含んでなるラダー型シリコーン共重合体を用いることを特徴とする化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物、
 5 基板上に有機層を設け、その上に上記の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物の層を形成させたことを特徴とする二層レジスト材料及びそれらに用いられる (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びフェニルシルセスキオキサン単位を含んでなる新規なラダー型シリコーン共重合体を提供するものである。

10

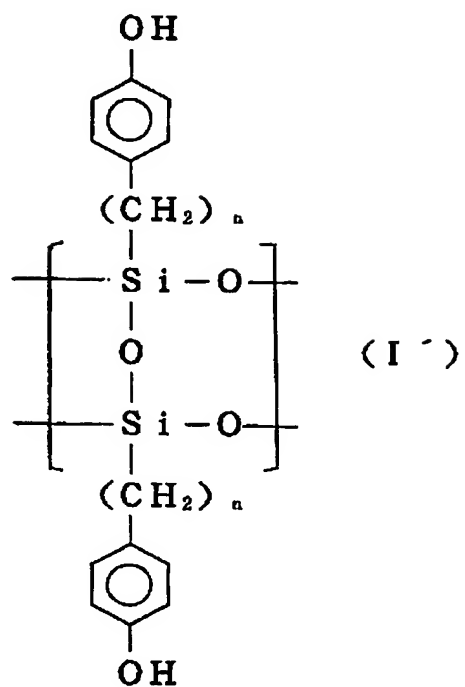
発明を実施するための最良の形態

本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物は、
 (A) アルカリ可溶性樹脂と (B) 光酸発生剤とを必須成分として含む。

15 (A) 成分はラダー型シリコーン共重合体であって、(a_1) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち、一般式

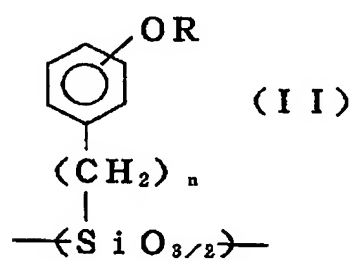


又は



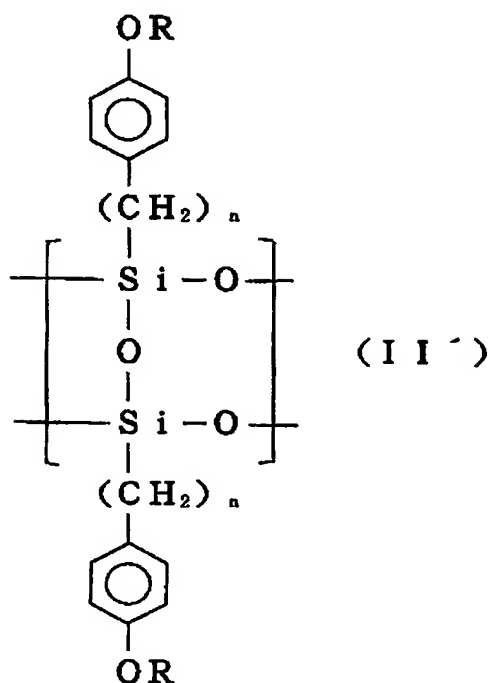
(式中の n は 1 ~ 3 の整数である)

で表わされる構成単位と、 (a_2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち一般式



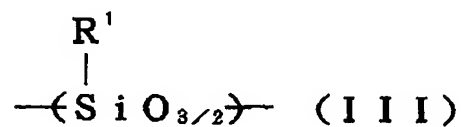
5

又は

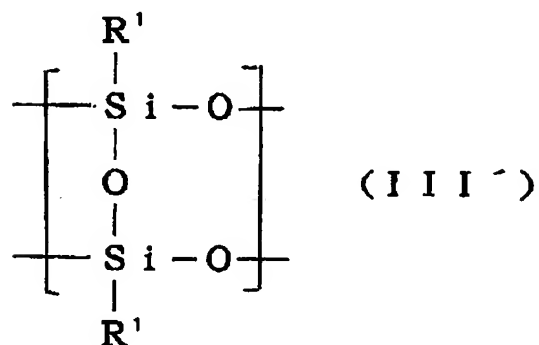


(式中の R は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は枝分れ状低級アルキル基、
n は 1 ～ 3 の整数である)

5 で表わされる構成単位と、(a₃) アルキル又はフェニルシルセスキ
オキサン単位、すなわち式



又は



(式中の R' は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状又は炭素数 2 ～ 20 の枝

分かれ状又は炭素数 5 ～ 20 の脂環状又は単環又は多環式アルキル基又はフェニル基である)

で表わされる構成単位を含んでなるラダー型シリコーン共重合体を用いることが必要である。上記一般式 (I I) 又は (I I') 中の

- 5 R は、低級アルキル基であり、メチル基が最も好ましい。この一般式 (I I I) 又は (I I I') 中の R' としては、炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基、炭素数 5 ～ 6 のシクロアルキル基又はフェニル基が被膜の k 値 (消衰係数、extinction coefficient) を調整しやすいので好ましい。また、上記一般式 (I) と (I I) における -O
- 10 H 基と -O R 基の結合位置は、o 位、m 位及び p 位のいずれでもよいが、工業的には p 位が好ましい。また、(a₁)、(a₂) 及び (a₃) 単位は、通常上記一般式 (I)、(I I) 及び (I I I) で表わされたり、あるいは (I'), (I I'), (I I I') と表わされる。これらの単位以外の公知の共重合可能な単位を本発明の目的が達成
- 15 される範囲内で含んでいても良い。

- このラダー型シリコーン共重合体は、質量平均分子量 (ポリスチレン換算) が 1500 ～ 30000 の範囲にあるものが好ましく、3000 ～ 20000 のものがより好ましい。分子量の分散度は 1.0 ～ 5.0 の範囲であることが好ましく、1.2 ～ 3.0 であることがより好ましい。
- 20

これらの構成単位の含有割合は、(a₁) 単位 10 ～ 70 モル%、好ましくは 20 ～ 55 モル%、(a₂) 単位 5 ～ 50 モル%、好ましくは 10 ～ 40 モル%、(a₃) 単位 10 ～ 60 モル%、好ましくは 20 ～ 40 モル% の範囲内で選ばれる。

- 25 この中の (a₂) 単位はアルカリに対する溶解度を調整して膜減りを抑制し、レジストパターン断面に生じる丸味を防止する。これは、(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位の出発原料である (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン

単位と同じであるから、アルコキシ基の解離度を抑制することにより簡単に導入することができるので有利である。

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物においては、(A)成分中の(a_2)単位を増減してアルカリに対する溶解速度を0.05~50nm/s、好ましくは5.0~30nm/sに調節するのがよい。この(A)成分の質量平均分子量としては、ポリスチレン換算で1500~20000の範囲が好ましい。

(B)成分の光酸発生剤は、光の照射により酸を発生する化合物のことであり、これまでも一般の化学増幅型ポジ型レジスト組成物の成分として通常使用されているものである。本発明においては、このようにこれまで使用されているものの中から適宜選択して用いることができるが、特にオニウム塩、ジアゾメタン系化合物が好ましい。オニウム塩とジアゾメタンを混合して用いることが好ましい。オニウム塩とその質量に基づき10~80質量%のジアゾメタン系化合物とを併用すると、コンタクトホールでのラインエッジラフネスが低減するので更に好ましい。

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物の(B)成分として好ましい光酸発生剤は、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩や、ビス(p-トルエンシルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメ

チルフェニルスルホニル) ジアソメタンなどのジアソメタン系化合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのは、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート及びトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートである。

- 5 この (B) 成分の光発生剤は、単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。その配合量は、前記 (A) 成分 100 質量部に対し、通常 0.5 ~ 30 質量部、好ましくは 1 ~ 20 質量部の範囲で選ばれる。この光酸発生剤の配合量が 0.5 質量部未満では像形成ができにくいし、30 質量部を超えるとレジストの耐熱性
- 10 性が著しく低下し、矩形の断面形状を形成するのが困難になる。

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物には、上記の必須成分 (A) 及び (B) 成分に加えて必要に応じ (C) 成分として溶解阻止剤を配合することができる。この溶解阻止剤としては、フェノール性水酸基が酸分解性基で保護されたフェノール化合物又はカルボキシル基が酸分解性基で保護されたカルボキシル化合物

15 が用いられる。

この中のフェノール性水酸基が酸分解性基で保護されるフェノール化合物としては、フェノール基を 3 ~ 5 個有するポリフェノール化合物、例えば核置換基としてヒドロキシル基をもつトリフェニル

20 メタン系化合物、ビス (フェニルメチル) ジフェニルメタン系化合物がある。また、フェノール、m-クレゾール、2,5-キシレノールから選ばれるフェノール類とホルマリン縮合して得られる 2 ~ 6 核体も用いることができる。

また、カルボキシル基が酸分解性基で保護されるカルボキシル化合物としては、ビフェニルカルボン酸、ナフタレン (ジ) カルボン酸、ベンゾイル安息香酸、アントラセンカルボン酸などがある。

25

これらのフェノール化合物又はカルボキシル化合物中の水酸基又はカルボキシル基を保護するための酸分解性基としては、第三ブチ

ルオキシカルボニル基、第三アミルオキシカルボニル基のような第三ブチルオキシカルボニル基や、第三ブチル基、第三アミル基のような第三アルキル基や、第三ブチルオキシカルボニルメチル基、第三アミルオキシカルボニルメチル基のような第三アルコキシカルボニルアルキル基やテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状エーテル基などを挙げることができる。そして、このような溶解阻止剤として好適な化合物は、2, 5 - キシレノールとホルマリン縮合物とを縮合して得られる4核体を第三アルコキシカルボニルアルキル基で保護したものである。

これらの溶解阻止剤は、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの溶解阻止剤は(A)成分のアルカリ可溶性樹脂100質量部当り0.5~40質量部、好ましくは10~30質量部の範囲内で用いられる。この量が0.5質量部未満では、十分な溶解阻止効果が得られないし、また40質量部を超えるとパターン形状が劣化したり、リソグラフィー特性が悪化する。

本発明の化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物には、所望に応じさらに(D)クエンチャーとしてアミン及び/又は有機酸を配合することができる。アミンは、露光から露光後加熱処理までの間の時間経過によってレジストパターンが悪化するのを防止するために配合されるものであり、有機酸はアミンの配合による感度劣化を防止するために配合される。

上記のアミンとしては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンのような脂肪族アミン、ベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-メチ

ルアニリン、*p*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-*p*-トリルアミンのような芳香族アミン、ピリジン、*o*-メチルピリジン、*o*-エチルピリジン、2, 3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジンのような複素環式アミンなどが用いられる。これらのアミンは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中で特にトリアルカノールアミンが好ましく、その中でもトリエタノールアミンが最も好ましい。

上記の有機酸としては、有機ホスホン酸やカルボン酸が用いられるが、このような有機ホスホン酸としては、フェニルホスホン酸が挙げられ、またカルボン酸としては、酢酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸などの脂肪族カルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸が用いられる。特に好ましいものとして、フェニルホスホン酸、サリチル酸が挙げられ、フェニルホスホン酸が最も好ましい。これらの有機酸は単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらのクエンチャーは、(A)成分のアルカリ可溶性樹脂100質量部に対し0.01~5質量部、好ましくは0.1~1質量部の範囲内で用いられる。この量が少なすぎると露光後の時間経過によるレジストパターンの悪化を防止することができないし、また多すぎるとリソグラフィー工程のスループットが低下する。アミン又はアミンと有機酸との組合せを用いると、露光後の時間経過に伴う安定性が更に良好となる。特に、アミンとしてトリエタノールアミンを、有機酸としてフェニルホスホン酸又はサリチル酸を組み合わせて用いることが好ましい。

本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物は、使用に際して適当な溶剤に溶かし、溶液として用いられる。この際用いる溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノ

ン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビル酸エチルなどのエステル類が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

10 本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物には、必要に応じさらに相容性のある添加物、例えば増感剤、付加的樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層可視的にするための着色料などの慣用されているものを添加することができる。

次に、本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物を用いて二層レジスト材料を製造するには、基板上に先ず有機層を設けて下層とし、その上に化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物の層を形成させる。この際用いる基板としては、特に制限はなく、通常の半導体デバイスの基板材料として慣用されている材料の中から任意に選ぶことができる。

20 この基板上に下層として設けられる有機層は、酸素プラズマによりドライエッチングされうるものであればよく、ほとんどすべての有機物を使用することができる。通常使用されるものとしては、有機系ホトレジスト、ポリメチルメタクリレート、メタクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合体、イミド系樹脂などがあるが、好適なのはノボラック樹脂及び1, 2-キノンジアジド基を導入したノボラック樹脂である。

このようにして設けられた有機層の上に、本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物の溶液を常法に従って塗布し、感

光層を形成する。この際の各層の乾燥後の厚さは、有機層が200～800nm、好ましくは300～600nm、感光層が50～200nm、好ましくは80～150nmの範囲で選ばれる。

この二層レジスト材料を用いて所望のレジストパターンを製造する方法の1例を示すと、まず基板上に常法に従って有機層からなる下層を設けたのち、その上に本発明組成物の溶液を、例えばスピナーを用いて塗布し、乾燥後、可溶化するのに適した活性光線、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを光源とする活性光線やエキシマレーザー光を、所望のホトマスクを介して選択的に照射するか、縮小投影露光法により照射する。次いで、現像液、例えば1～5質量%水酸化ナトリウム水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド水溶液などのアルカリ水溶液により、レジスト膜の露光によって可溶化した部分を溶解除去することで、基板上にレジストパターンを形成する。次に基板上に露出した有機層を酸素ガスによるドライエッチング、例えばプラズマエッチング法、リアクティブイオンエッチング法などによりエッチングすることで、マスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

露光に用いる光の波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に、本願発明は、KrFエキシマレーザーに対して有効である。

本発明のレジスト組成物や二層レジスト材料に用いられる(A)成分のラダー型シリコン共重合体は、耐エッチング性やアルカリ可溶性を有するので好ましく、レジスト組成物の基材樹脂成分として用いたときに、その可溶性を所望の範囲に調整できるので好まし

い。

該ラダー型シリコーン共重合体はそれ自体公知の方法、例えば日本国特許第2567984号公報に記載された製造例1の方法で合成できる。

- 5 (A)成分のラダー型シリコーン共重合体の中で、(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位、(アルコキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位及びフェニルシルセスキオキサン単位を含む共重合体は文献未載の新規化合物である。本発明のレジスト組成物に用いるには、(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位10～70モル%、(アルコキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位5～50モル%及びフェニルシルセスキオキサン単位10～60モル%からなる共重合体が好ましく、特に質量平均分子量が1500～30000で分子量の分散度が1.0～5.0の範囲である共重合体が好適である。

- 15 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によりなんら限定されるものではない。

なお、各実施例における物性は、以下の方法により測定したものである。

(1)感度：

- 20 有機反射防止膜(ブリューワ・サイエンス社製、商品名「DUV-44」)65nmを設けたシリコンウエーハ上にレジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、これをホットプレート上で100℃、90秒間乾燥して膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置(ニコン社製、製品名「NSR-203B」、NA=0.60)を用いて、10J/m²ずつドーズ量を加え、KrFエキシマレーザーにより露光したのち、110℃、90秒間のPEB(POST EXPOSURE BAKE)を行い、2.38質量%-テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、3

0 秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が 0 となる最小露光時間を感度として mJ / cm^2 (エネルギー量) 単位で測定した。

(2) レジストパターンの断面形状：

- 5 上記 (1) と同様の操作により得られたラインアンドスペース 140 nm レジストパターンの断面形状を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真により評価した。

A : 基板とレジストパターンとの角度が $85 \sim 90^\circ$ のもの

B : 基板とレジストパターンとの角度が $70 \sim 85^\circ$ 未満のもの

- 10 C : 基板とレジストパターンとの角度が 70° 未満のもの

(3) 焦点深度幅：

上記 (1) と同様の操作により、140 nm ラインアンドスペースパターンが良好な形状で形成される焦点深度幅を測定した。

- 15 (4) 溶解速度：2.38 質量% - テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に、レジスト膜を有する基板を 23°C において浸漬したときの 1 秒当りの膜減り量 (nm / s) を求めた。

(5) ラインエッジラフネス

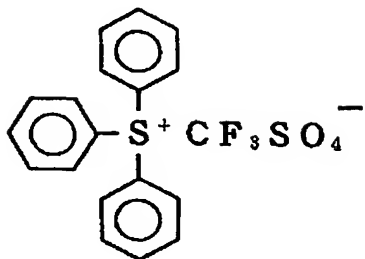
- 20 上記 (1) と同様の操作により形成した 140 nm ラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡写真により観察し、ラフネス (レジストライン上の凹凸) のほとんど認められないものを A、小さいラフネスが認められるものを B、大きいラフネスが認められるものを C として評価した。

(6) 解像度

- 25 上記 (1) と同様の操作により、ベスト露光量での極限解像度を示した。

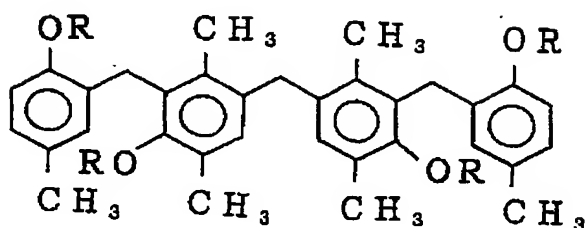
各例において用いた光酸発生剤、溶解阻止剤、溶剤の略号は以下の意味をもつ。

光酸発生剤 T P S 塩；式



で表わされるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

溶解阻止剤 D I 2 2 ; 式



5

— R = — CH₂COOt — Bu

で表わされる多核フェノール化合物

溶剤 E L ; 乳酸エチル

参考例 1

- 10 かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 500 ml 三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム 1.00 モル (84.0 g) と水 400 ml を投入し、次いで滴下漏斗から p-メトキシベンジルトリクロロシラン 0.32 モル (81.8 g) とフェニルトリクロロシラン 0.18 モル (38.1 g) とをジエチルエーテル
- 15 100 ml に溶かした溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間還流加熱した。反応終了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に 10 質量% 水酸化カリウム水溶液 0.33 g を加え、200℃で 2 時間加熱することにより、

20

p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 64 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 36 モル%からなる共重合体 A₁ を製造した。共重合体 A₁ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ = 2.70 ppm(-CH₂-)、3.50 ppm(-OCH₃)、6.00 ~ 7.50 ppm(ベンゼン環)

IR(cm⁻¹): ν = 1178(-OCH₃)、1244、1039(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7500、分散度(Mw/Mn): 1.8

次に、この共重合体 A₁ をアセトニトリル 150 ml に溶解した溶液にトリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 64 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 36 モル%からなる共重合体 A₂ を製造した。共重合体 A₂ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ = 2.70 ppm(-CH₂-)、6.00 ~ 7.50 ppm(ベンゼン環)、8.90 ppm(-OH)

IR(cm⁻¹): ν = 3300(-OH)、1244、1047(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7000、分散度(Mw/Mn): 1.8

25 参考例 2

参考例 1 における p-メトキシベンジルトリクロロシランとフェニルトリクロロシランの使用量をそれぞれ 0.275 モル (70.3 g)、0.225 モル (47.6 g) に変えた以外は、参考例 1

と同様にして p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 55
モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 45 モル%からなる共重
合体 A₃を製造した。共重合体 A₃のプロトン NMR、赤外吸収スペ
クトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分
5 析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆) : δ = 2 . 7 0 ppm(-CH₂-)、6 . 0 0 ~

7 . 5 0 ppm(ベンゼン環)、8 . 9 0 ppm(-OH)

IR(cm⁻¹) : ν = 3 3 0 0 (-OH)、1 2 4 4、1 0 4 7 (-SiO-)

質量平均分子量(Mw) : 7 0 0 0、分散度(Mw/Mn) : 1 . 8

10 実施例 1

トリメチルシリルヨードの量を調整した以外は、参考例 1 と同様
にして参考例 1 で製造した共重合体 A₁の p - メトキシ基を部分加
水分解させ、p - ヒドロキシベンジルセスキオキサン単位と p - メ
トキシベンジルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキ
15 サン単位とのモル比が 4 9 : 1 5 : 3 6 (A₄)、2 5 : 3 9 : 3 6
(A₅) 及び 4 4 : 2 0 : 3 6 (A₆) の 3 種の共重合体を製造した。
なお、(A₄)、(A₅) 及び (A₆) におけるトリメチルシリルヨー
ドの量は、それぞれ 0 . 3 8 3 モル、0 . 1 9 6 モル及び 0 . 3 4 4
モルへ変え、そのときの各取れ高は、3 8 . 9 g、3 9 . 8 g 及び 3
20 9 . 1 g であった。また、各 (A₄)、(A₅) 及び (A₆) のプロト
ン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションク
ロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆) : δ = 2 . 7 0 ppm(-CH₂-)、3 . 5 0 ppm

(-OCH₃)、6 . 0 0 ~ 7 . 5 0 ppm(ベンゼン環)、

25 8 . 9 0 ppm(-OH)

IR(cm⁻¹) : ν = 3 3 0 0 (-OH)、1 1 7 8 (-OCH₃)、1 2 4 4、

1 0 4 7 (-SiO-)

質量平均分子量(Mw) : 7 0 0 0、分散度(Mw/Mn) : 1 . 8

比較例 1

参考例 1 で得た共重合体 A₁ 100 質量部に対し、光酸発生剤 T P S 塩 3.0 質量部、溶解阻止剤 D I 2 2 を 27.0 質量部、クエンチャーとしてフェニルホスホン酸 0.16 質量部とトリエタノールアミン 0.15 質量部を加え、乳酸エチル 1730 質量部に溶解して化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

比較例 2

参考例 1 で得た共重合体 A₂ 100 質量部に対し、光酸発生剤 T P S 塩 3.0 質量部、溶解阻止剤 D I 2 2 を 27.0 質量部及びクエンチャーとしてトリエタノールアミン 0.15 質量部を加え、溶剤 E L 1730 質量部に溶かして化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₂ の溶解速度は 130.0 nm/s であった。

比較例 3

参考例 2 で得た共重合体 A₃ 100 質量部に対し、光酸発生剤 T P S 塩 3.0 質量部、溶解阻止剤 D I 2 2 を 27.0 質量部、クエンチャーとしてトリブチルアミンを 0.15 質量部加え、溶剤 E L 1730 質量部に溶かして化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₃ の溶解速度は 82.0 nm/s であった。

実施例 2

実施例 1 で得た共重合体 A₄ 100 質量部に対し、光酸発生剤 T P S 塩 3.0 質量部、溶解阻止剤 D I 2 2 を 27.0 質量部、クエンチャーとしてトリエタノールアミン 0.15 質量部とフェニルホスホン酸 0.16 質量部を加え、溶剤 E L 1730 質量部に溶解して化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₄ の溶解速度は 4.56 nm/s であった。

実施例 3

実施例 1 で得た共重合体 A₅ を用い、実施例 2 と同様にして化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₅ の溶解速度は 0.073 nm/s であった。

実施例 4

- 5 実施例 1 で得た共重合体 A₆ を用い、実施例 2 と同様にして化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。なお、A₆ の溶解速度は 20.46 nm/s であった。

応用例

- 75 mm シリコンウエーハ上にノボラック樹脂（東京応化工業社製、商品名「T B L C - 1 0 0」）を 600 nm の乾燥厚さに塗布したのち、230℃で90秒間加熱することにより有機層を設けた。次いでこの上に実施例 2、3、4 及び比較例 1、2、3 で得た表 1 に示す組成をもつ化学増幅型シリコン系ポジ型レジスト組成物溶液を、130 nm の乾燥膜厚に均一に塗布し、110℃で90秒間
- 10 ホットプレート上にて乾燥した。次いで縮小投影露光装置（ニコン社製、「N S R - 2 0 3 B」）を用いて、KrF エキシマレーザーを照射したのち、100℃で90秒間加熱（PEB）処理し、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で30秒間現像した。そして得られたレジストパターンを平行
- 20 平板型プラズマエッチング装置（東京応化工業社製、「G P 2」）を使用して圧力 0.4 Pa、酸素ガス流量 20 ml/min、RF 出力 1000 W、処理温度 25℃の条件でリアクティブイオンエッチングを行った。このようにして得られた二層レジスト材料の物性を表 2 に示す。

表 1

試料番号		1	2	3	4	5	6
塗布液の種類 ^{*)}		比 1	比 2	比 3	実 2	実 3	実 4
使用した樹脂(A)		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
樹脂溶解速度 (nm/s)		0.0	130.0	82.0	4.56	0.073	20.46
樹脂の組成 (モル%)	a ₁	0	64	55	49	25	44
	a ₂	64	0	0	15	39	20
	a ₃	36	36	45	36	36	36
樹脂使用量 (質量部)		100	100	100	100	100	100
光酸発 生剤	種類	TPS 塩	TPS 塩	TPS 塩	TPS 塩	TPS 塩	TPS 塩
	使用量 (質量部)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
溶解阻 止剤	種類	DI22	DI22	DI22	DI22	DI22	DI22
	使用量 (質量部)	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
クエン チャー	種類 (使用量、 質量部)	トリエ タノー ルアミ ン (0.15)	トリエ タノー ルアミ ン (0.15)	トリブ ルア ミン (0.15)	トリエ タノー ルアミ ン (0.15)	トリエ タノー ルアミ ン (0.15)	トリエ タノー ルアミ ン (0.15)
		フェニ ルホス ホン酸 (0.16)			フェニ ルホス ホン酸 (0.16)	フェニ ルホス ホン酸 (0.16)	フェニ ルホス ホン酸 (0.16)
溶剤	種類	EL	EL	EL	EL	EL	EL
	使用量 (質量部)	1730	1730	1730	1730	1730	1730

*) 比 : 比較例 ; 実 : 実施例

表 2

試料番号		1	2	3	4	5	6
物性	感度 (mJ/cm^2)	17	13	14	21	26	22
	レジスト パターン 断面形状	C	C	C	A	A	A
	焦点深度幅 (μm)	0.2	0.4	0.45	0.7	0.6	0.75
	ラインエッ ジラフネス	C	B	B	A	A	A
	解像度 (μm)	0.14	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12

産業上の利用可能性

- 5 本発明の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物は、二層レジスト材料に用いた場合、高感度、高解像度で、良好な断面形状を有し、ラインエッジラフネスの小さいパターンを与えるので、 0.20 nm 以下の微細加工が求められるKrF、ArF又は F_2 エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応
- 10 する化学増幅型レジスト材料に用いるのに好適である。

請求の範囲

1. (A) アルカリ可溶性樹脂及び (B) 光酸発生剤を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、(A) アルカリ可溶性樹脂として、(a₁) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(a₂) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及び (a₃) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位を含んでなるラダー型シリコーン共重合体を用いることを特徴とする化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物。
2. (A) 成分が (a₁) 単位 10～70 モル%、(a₂) 単位 5～50 モル% 及び (a₃) 単位 10～60 モル% からなるラダー型シリコーン共重合体である請求の範囲第 1 項記載の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物。
3. アルカリに対する溶解速度が 0.05～50 nm/s になるように (a₂) 単位の割合を調節する請求の範囲第 1 又は 2 項記載の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物。
4. (B) 成分がオニウム塩又はジアゾメタン系化合物である請求の範囲第 1、2 又は 3 項記載の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物。
5. (A) 成分及び (B) 成分に加えて、(C) 溶解阻止剤としてフェノール性水酸基が酸分解性基で保護されたフェノール化合物又はカルボキシル基が酸分解性基で保護されたカルボキシル化合物を (A) 成分 100 質量部当り 0.5～40 質量部の割合で配合した請求の範囲第 1 ないし 4 項のいずれかに記載の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物。
6. (A) 成分及び (B) 成分あるいは (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分に加えて、(D) クエンチャーとしてアミン及び/又は有機酸を (A) 成分 100 質量部当り 0.01～5 質量

部の割合で配合した請求の範囲第 1 ないし 5 項のいずれかに記載の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物。

7. 基板上に、有機層を設け、その上に請求の範囲第 1 ないし 6 項のいずれかに記載の化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物の層を形成させたことを特徴とする二層レジスト材料。

8. 有機層がノボラック樹脂層又は 1, 2 - ナフトキノンジアジド基含有ノボラック樹脂層である請求の範囲第 7 項記載の二層レジスト材料。

9. 有機層の厚さが 200 ~ 800 nm であり、化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物の層の厚さが 50 ~ 200 nm である請求の範囲第 7 又は 8 項記載の二層レジスト材料。

10. (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びフェニルシルセスキオキサン単位を含んでなるラダー型シリコーン共重合体。

11. (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 10 ~ 70 モル%、(アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 5 ~ 50 モル%及びフェニルシルセスキオキサン単位 10 ~ 60 モル%からなる請求の範囲第 10 項記載のラダー型シリコーン共重合体。

12. アルカリに対する溶解速度が 0.05 ~ 50 nm/s の範囲である請求の範囲第 10 又は 11 項記載のラダー型シリコーン共重合体。

13. 質量平均分子量が 1500 ~ 30000 の範囲である請求の範囲第 10 項記載のラダー型シリコーン共重合体。

14. 分子量の分散度が 1.0 ~ 5.0 の範囲である請求の範囲第 10 項記載のラダー型シリコーン共重合体。

15. 請求の範囲第 7 ないし 9 項のいずれかに記載の二層レジ

スト材料に活性光線を選択的に照射する工程及びレジスト膜の露光によって可溶化した部分をアルカリ水溶液により溶解除去する工程を包含する基板上にパターン状のレジスト膜を形成する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/11, C08G77/14, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/11, G03F7/039, C08G77/14, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

STN(CA, REGISTRY)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-51422 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 23 February, 2001 (23.02.01), Claims; Par. Nos. [0013] to [0030], [0058] (Family: none)	1-15
X A	US 2002/0025495 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0025] to [0031], [0058] & JP 2002-55452 A	1, 3-15 2
X A	WO 02/091083 A1 (SHIPLEY CO., L.L.C.), 14 November, 2002 (14.11.02), Page 6, line 15 to page 10, line 19; Claims 52 to 74 (Family: none)	1, 3-15 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 February, 2004 (26.02.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-101427 A (HITACHI, LTD.), 06 May, 1988 (06.05.88), Claims; page 2, lower left column, 4th line from the bottom to lower right column, line 4 (Family: none)	10-14
X	JP 63-90534 A (HITACHI, LTD.), 21 April, 1988 (21.04.88), Claims; page 2, lower left column, 5th line from the bottom to lower right column, line 6 (Family: none)	10-14
X	EP 0204963 A2 (HITACHI, LTD.), 17 December, 1986 (17.12.86), Full text & JP 62-96526 A	10-14
A	JP 8-319422 A (Kaneka Corp.), 03 December, 1996 (03.12.96), Full text (Family: none)	10-14
A	JP 8-143578 A (Kaneka Corp.), 04 June, 1996 (04.06.96), Full text (Family: none)	10-14
A	US 5612170 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 May, 1997 (18.05.97), Full text & JP 8-160605 A	1-15
A	US 5691396 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Full text & JP 9-87391 A	1-15
A	JP 2000-235264 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 August, 2000 (29.08.00), Full text (Family: none)	7-9, 15
A	EP 1142928 A1 (JSR Corp.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text & JP 2001-288268 A	1-15
E, X	JP 2004-38143 A (Shipley Co., L.L.C.), 05 February, 2004 (05.02.04), Par. Nos. [0006], [0046] to [0048], [0058] to [0062], [0116] to [0118] (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15344

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15344

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Invention Group 1. The inventions of claims 1-9 and 15 relate to a chemical amplification type silicone base positive resist composition comprising alkali soluble resin (A) and photoacid generator (B) characterized in that a ladder type silicone copolymer comprising (hydroxyphenylalkyl)silsesquioxane units (a_1), (alkoxyphenylalkyl)silsesquioxane units (a_2) and alkyl- or phenylsilsesquioxane units (a_3) is used as the alkali soluble resin (A).

Invention Group 2. The inventions of claims 10-14 relate to a ladder type silicone copolymer comprising ladder alkylsilsesquioxane units comprising (hydroxyphenylalkyl)silsesquioxane units, (alkoxyphenylalkyl)silsesquioxane units and phenylsilsesquioxane units.

The ladder type silicone copolymers included in the technical features of these two invention groups, although partially common to each other, do not constitute the same or corresponding technical features.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/11, C08G 77/14, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/11, G03F 7/039, C08G 77/14, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

STN (CA, REGISTRY)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-51422 A (東京応化工業株式会社) 2001.02.23, 特許請求の範囲, 段落番号0013-0030, 0058 (ファミリーなし)	1-15
X A	US 2002/0025495 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD) 2002.02.28, CLAIM1-10, 特許請求の範囲, 段落番号0025-0031, 0058 & JP 2002-55452 A	1, 3-15 2
X A	WO 02/091083 A1 (SHIPLEY COMPANY, L.L.C.) 2002.11.14, 第6頁15行-第10頁第19行,	1, 3-15 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.02.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	Claim 52-74 (ファミリーなし)	
X	J P 63-101427 A (株式会社日立製作所) 1988.05.06, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄下から第4 行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	10-14
X	J P 63-90534 A (株式会社日立製作所) 1988.04.21, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄下から第5 行-右下欄第6行 (ファミリーなし)	10-14
X	EP 0204963 A2 (HITACHI, LTD.) 1986.12.17, 全文, J P 62-96526 A	10-14
A	J P 8-319422 A (鐘淵化学工業株式会社) 1996.12.03, 全文 (ファミリーなし)	10-14
A	J P 8-143578 A (鐘淵化学工業株式会社) 1996.06.04, 全文 (ファミリーなし)	10-14
A	US 5612170 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd) 1997.05.18, 全文 & J P 8-160605 A	1-15
A	US 5691396 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 1997.11.25, 全文, & J P 9-87391 A	1-15
A	J P 2000-235264 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.08.29, 全文 (ファミリーなし)	7-9, 15
A	EP 1142928 A1 (JSR Corporation) 2001.1 0.10, 全文 & J P 2001-288268 A	1-15
EX	J P 2004-38143 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 2004.02.05, 段落番号0006, 0046-0048, 0 058-0062, 0116-118 (ファミリーなし)	1-15

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

発明群 1. 請求の範囲 1-9 及び 15 に関する発明は、(A) アルカリ可溶性樹脂及び (B) 光酸発生剤を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、(A) アルカリ可溶性樹脂として、(a1) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(a2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及び (a3) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位を含んでなるラダー型シリコーン共重合体を用いることを特徴とする化学増幅型シリコーン系ポジ型レジスト組成物に関するものである。

発明群 2. 請求の範囲 10-14 に関する発明は、(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、(アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びフェニルシルセスキオキサン単位を含んでなるラダーアルキルシルセスキオキサン単位を含むラダー型シリコーン共重合体に関するものである。

そして、両発明群の技術的特徴に含まれるラダー型シリコーン共重合体は、一部共通しているものの、同一又は対応する技術的特徴ではない。